

HAZAI SZÉNMINTÁK INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIAI VIZSGÁLATA V.

SIPOS SÁNDOR és SIPOSNÉ KEDVES ÉVA

Előző dolgozatunkban [1] Oroszlányból származó eocén korú barnakőszénből kivont huminsav gélkromatográfiás eljárással frakcionált termékeit vizsgáltuk infravörös spektroszkópai módszerrel. A frakciók infravörös színekeit összehasonlítottuk a frakcionálás előtti huminsav minta színekeivel. Vizsgálati eredményeink azt igazolták, hogy a frakcionálás előtti anyag színekei a minta heterodiszperzitásánál fogva egyértelműen nem értékelhetők. A frakcionált minták ezekkel ellentétben jellemző karakterisztikus értékeket mutatnak és igen alkalmasak a különböző eredetű huminsav minták szerkezetének, kötéstípusainak, funkciós csoportjainak meghatározására. Összehasonlításként komposzt talajból kivont huminsav frakcióinak karakterisztikus frekvenciáit értékeltük.

Ezeket a méréseket a továbbiakban más szénülésfokú barnakőszénből kivont huminsav vizsgálataival folytattuk, frakcióinak infravörös spektrogramjait pedig két különböző talajból kinyert és egy szintetikus előállított és frakcionált huminsav preparátumok infravörös színekeivel hasonlítottuk össze. Kiszámítottuk kiegészítés és összehasonlításképpen a minták molekulásúly eloszlásának adatait is, amelyek további felvilágosítást nyújtanak az egyes preparátumok szerkezetét illetően. Jelen dolgozatunkban ezekről a vizsgálatokról, ill. eredményekről kívánunk beszámolni.

Vizsgálataink Dorogról származó barnakőszénből kivont huminsav-mintán hajtottuk végre. A huminsav kivonására az előző munkánkban [2] megadott módszert alkalmaztunk. Az extrakció során kapott nyers termékek tisztítását pedig [3] dolgozatunkban leírtak szerint végeztük el. Összehasonlításként megvizsgáltunk két készthelyi — azonos lelőhelyről, de különböző talajmélységből vett ún. alsó és felső-lápi — talajmintákból kivont, továbbá egy szintetikus előállított huminsavat is, amelyeknek tisztítási műveleteit a szénhuminsavakhoz hasonló módon hajtottuk végre. Gélfrakcionálós és infravörös spektroszkópiai vizsgálatainkat előző [4] dolgozatainkban leírtak szerint végeztük. Az eredményeket az I—IV. táblázatok, ill. az 1—4. ábrák tartalmazzák.

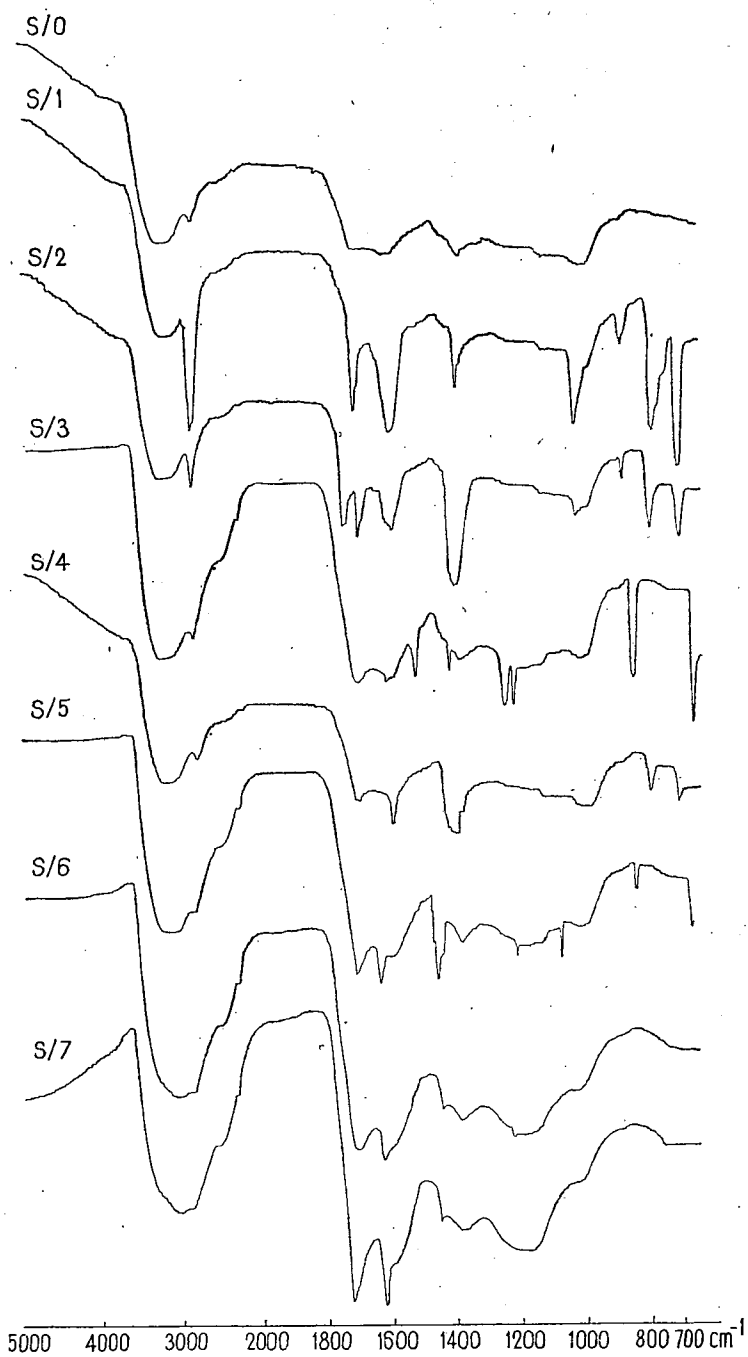
I. táblázat

Frakció száma	%	Molekulásúly tartomány (10 ⁻³)
1	10,1	> 38,0
2	11,5	38,0—29,0
3	9,6	29,0—23,0
4	10,4	14,0— 6,0
5	23,3	6,0— 2,0
6	24,6	2,0— 1,0
7	10,0	< 1,0

A dorogi barnaszén-huminsavat Sephadex géle. 7 frakcióra választottuk szét, amelynek százalékos molekulasúly-eloszlási adatait az I. táblázat, az egyes frakciók és az alapvegyület infravörös felvételeit az 1. ábra tartalmazza. A táblázatból leolvasható, hogy ez a huminsav minta — az előzőekben vizsgált más barnaszén-huminsavhoz hasonlóan — rendkívül heterodiszperz. Ezért is választottuk szét 7 frakcióra ezt az anyagot, ugyanis egy elővizsgálat azt bizonyította, hogy kevesebb frakcióra való bontás nem eredményez gyakorlatilag homogén jól definiált, infravörös spektroszkópiai szempontból értékelhető frakciókat.

Az egyes frakciók százalékos eloszlását vizsgálva kitűnik, hogy ez a preparátum tulajdonképpen 3 közel azonos mennyiségű komponenst tartalmaz. Az első három frakció, amely a legnagyobb molekulasúlyú komponenseket tartalmazza 31,2%-át teszi ki az összanyag mennyiségének. Ezeknek molekulasúly-tartománya 38 és 23 ezer közé esik. Ezen belül is az egyes frakciók százalékos előfordulása közel azonos. Meglepő az, hogy hiányzik egy középfrakció a mintából, azaz 23 és 14 ezres molekulasúlytartományba eső részecskékkel ez a huminsav minta vizsgálataink szerint nem rendelkezik. 33,7%-os mennyiségben fordulnak elő a 14 és 2 ezres molekulasúly tartományba eső részecskék, amelyek még igen jól definiált barna-huminsav molekulákat, ill. részecskéket tartalmaznak. Közel azonos mennyiségű, 34,6%-os előfordulású a legkisebb, 6. és 7. frakciók mennyisége. Ennek a mennyiségnek főtömege 24,6%-a — a kétezer és ezres molekulasúly-tartományba tartozó — még huminsavnak nevezhető — komponenseket tartalmazza, kisebb része (10%-a) viszont már feltehetően himatomelánsavakból és fulvósavakból áll, amelyek a barnaszén lúgos extrakciójánál keletkező huminsavak bomlástermékei. Ezen frakciók szerkezetét, kötéstípusait illetően bővebb felvilágosítást nyerhetünk, ha megvizsgáljuk ezeknek infravörös színekeit. Ezeket a spektrogramokat az 1. ábrán láthatjuk. A frakcionálás előtti minta (S_0) színekében éles csúcsokat nem láthatunk. A minta — amint ezt az előzőekben tárgyalt molekulasúly-eloszlási értékekből is jól láthattuk — heterodiszperzítésánál fogva csak széles sávokkal rendelkezik, amelyekben az egyes funkciós csoportok kölcsönhatása következtében a jellemző karakterisztikus kötési és csoportfrekvenciák egymás hatását elfedik.

Az 1. frakció színeke (S_1) viszont annál gazdagabb éles, jól definiált csúcsokban. Ez a gélfractionálási adatokból meghatározott 38 ezres molekulasúlynál nagyobb komponenseket tartalmazó frakció a 2850 cm^{-1} hullámszám értéknél egy igen éles nagy csúcsot tartalmaz, amely alifás CH_2 , CH_3 -kötéseknek felel meg. Ez a csúcs a 2., 3., 4. stb. frakciónál — azaz csökkenő molekulasúlyal — egyre kisebbé válik és az 5. frakciónál ezen a helyen már csak egy kis váll látható a színekében. Ennél a hullámszám értéknél látható csúcsok nem csak ezen minta alifás jellegét bizonyítják, hanem intenzitásváltozásukból egyértelmű következtetést vonhatunk le az alifás láncok hosszára — azaz a molekulasúlyra — vonatkozóan is, továbbá alátámasztják a gélfractionálási vizsgálatokból kapott adatokat is, amelyekkel megegyezést mutatnak. Ugyancsak az 1. frakció vázszerkezetére ad felvilágosítást a 720 cm^{-1} -es hullámszám tartományban található — még az előzőekben említett éles csúcsnál is intenzívebb — igen éles sáv, amely $>\text{C}=\text{C}<$ vázrezgéseinek, illetve — $(\text{CH}_2)_n$ — kapcsolatoknak felel meg, ahol $n=4$ vagy annál több. Ennél a hullámszám értéknél a 2. frakció színekében is láthatunk egy éles csúcsot, ennek intenzitása azonban jóval kisebb. A 3. frakciónál ez a sáv már teljesen eltűnik. Ennek a szén-huminsavnak legnagyobb molekulasúlyú frakciói (1. és 2.) az előzőekben tapasztaltak alapján túlnyomóan alifás karakterű. Megjegyezzük, hogy az 1. frakció kiugró értékei 38 ezres molekulasúlynál nagyobb molekulasúlyú komponensek jelenlétét is feltételezik a rendszerben. Jelen vizsgálatainknál alkalmazott géltípus ugyanis



1. ábra

ennél a legnagyobb molekulásúlyú frakciónál a molekulásúly-tartomány felső határára vonatkozóan nem ad pontos felvilágosítást.

Az alifás jelleg mellett mind az 1. mind a 2. frakciónál megjelenik rendre csökkenő intenzitással 820 cm^{-1} tartományban egy éles sáv, amely szubsztituált aromás szerkezet jelenlétét tételezi fel. Az 1. frakciónál még 760 cm^{-1} és 780 cm^{-1} értékeknél is láthatók kisebb vállak ezen az intenzív csúcson, amelyek más és más helyzetekben szubsztituált aromások mérsékelt jelenlétére utalnak. A 3. frakciónál ezeken a helyeken már nem találunk sávokat, viszont igen éles csúcsok jelennek meg a 680 cm^{-1} hullámszám értéknél, amely szubsztituált aromás vegyületek deformációs rezgéseinek és 860 cm^{-1} értéknél, amely a triszubsztituált vegyületek deformációs rezgéseinek megfelelő értékek. A 3. frakciótól kezdve a molekula alifás jellege már erősen háttérbe szorul és szinte kizárólag az aromás karakter dominál. Ez a frakció, amely az I. táblázat adatai szerint 29 és 23 ezer közötti molekulásúly-tartományba tartozik már vázszerkezetiileg is lényegesen különbözik az első két nagy-molekulásúlyú — túlnyomóan alifás jellegű — frakcióhoz viszonyítva, amelyeket már a frakcionálás első fázisában leválasztottunk a rendszerből.

Az 1. és 2. frakciónál az eddig tárgyalt alifás és aromás vázszerkezetekre utaló karakterisztikus értékek mellett találhatók más szerkezeti elemekre vonatkozó kisebb-nagyobb csúcsok is, így pl. 900 cm^{-1} hullámszám értéknél a β 1—4 glükózidos kötésre jellemző rezgés, amely régebbi vizsgálataink [5] helyességét feltételezve cellulóz, v. cellulóz-származékok, ill. azok bomlástermékeinek jelenlétére utal.

Található ugyancsak az 1. frakciónál egy igen intenzív csúcs az 1040 cm^{-1} értéknél és az 5. frakciónál egy kis éles csúcs 1080 cm^{-1} hullámszám értéknél, amely értékek alkoholos hidroxil csoportok, heterociklusos rendszerben levő nyújtott C—O csoportok, továbbá éterkötés szimmetrikus rezgéseit tételezik fel. Látható továbbá 1400 cm^{-1} hullámszám tartományban az 1. frakciónál kis éles csúcs, a 2. frakciónál már nagyobb, igen intenzív csúcs és a 4. frakciónál egy nagy szélesebb csúcs, amely az irodalom szerint CH_3 csoportok deformációs rezgéseinek felel meg. Ugyancsak az 1620 cm^{-1} tartományban kisebb-nagyobb csúcsok, amelyek a karboxil csoportok vegyértékrezgései (főleg az 1., 2. és 7. frakciónál), továbbá 1720 cm^{-1} hullámszám értéknél láthatók csúcsok, amelyek aromás karbonsavak, aldehidek és ketonok C=O csoportja rezgéseinek felelnek meg. A 3. és 4. frakciónál ezek a csúcsok mérsékeltebbek, az 5. frakciótól kezdődően azonban egyre intenzívebbé válnak, a 7. frakció színeképében pedig — amely molekulásúly értékei alapján feltehetően himatomelán- és fulvósavakból állnak — kizárólag ezek a karakterisztikus értékek dominálnak.

Kizárólag a 3. frakció színeképében látható 1220 , ill. 1260 cm^{-1} hullámszám értékeknél 2 éles kis csúcs, amelyek fenolos hidroxil csoportok vegyértékrezgései, ill. C—N nyújtott és N—H csoportok deformációs rezgéseinek megfelelő karakterisztikus értékek. Ez a frakció még 20-ezres molekulásúlyon felüli komponenseket tartalmaz, míg a 4. frakció lényegesen kisebbeket (molekulásúly tartományuk 14 és 6 ezer között van) a spektrogram szerint már egészen eltérő szerkezeti elemek jelenlétére utal. A 4. frakcióban pl. igen kevés az aromás karboxil csoportok száma, szembevetendő viszont az ionicus karakterű karboxilát mennyisége, az 5. és 6. frakciónál pedig egyértelműen megjelenik 1640 cm^{-1} hullámszám értéknél a kelátokra jellemző éles csúcs. Más frakciónál ezeket a csúcsokat nem láthatjuk. Mindezekből arra következtethetünk, hogy a kelát kötések, amelyeknek több irodalmi forrás a biológiai aktivitást tulajdonítja, ennél a mintánál a 6—1 ezres molekulásúlyú frakciókban található.

A II. táblázatban foglaltuk össze a keszthelyi felsőlápi talajból extrahált és Sephadex gélen frakcionált huminsav molekulásúly-eloszlásának adatait.

II. táblázat

Frakció száma	%	Molekulásúly tartomány (10^{-3})
1	30,0	> 40,0
2	15,8	40,0—28,0
3	12,6	28,0—18,0
4	9,8	18,0— 6,0
5	29,9	< 6,0

Amint az a II. táblázatból leolvasható, a felsőlápi talajhuminsavnak jóval nagyobb az átlag-molekulásúlya, mint a dorogi szénhuminsavnak. Legnagyobb, 40 ezren felüli frakciójának mennyisége 30%, szemben a szén huminsav 10%-os mennyiségével. A legkisebb frakciói is kb. 30%-t tesznek ki, míg a szén-huminsavnak ugyan-ezen molekulásúly-tartományba tartozó 5., 6. és 7. frakciói közel 60%-t. A közép-frakciók százalékos mennyisége ennél a mintánál kb. 40%, amely 40 és 6 ezres molekulásúly-tartományba esik.

Megvizsgálva ezen frakciók infravörös színekeit (2. ábra) a következő megállapításokat tehetjük:

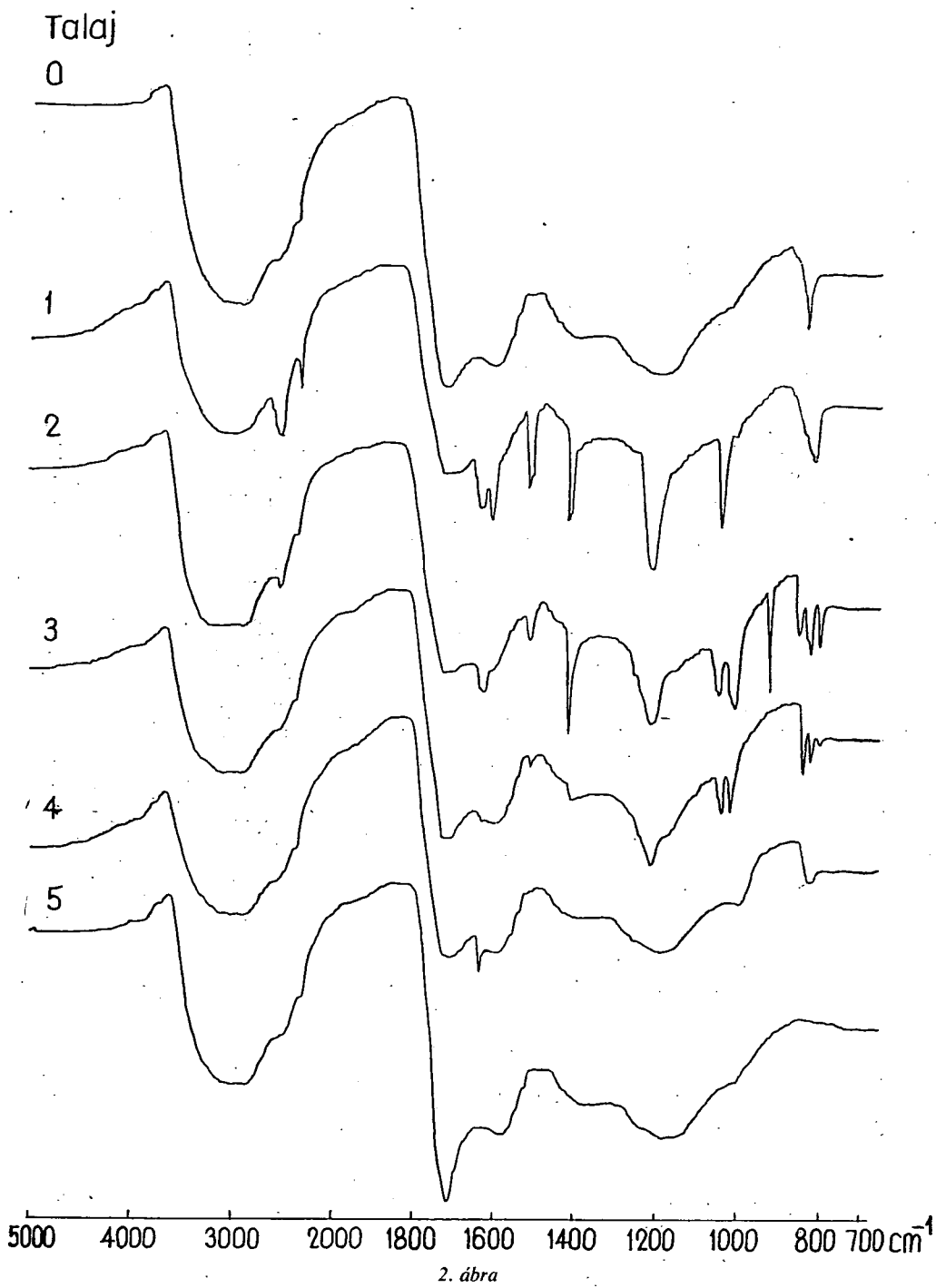
Az 1. frakció igen gazdag éles, jól definiált csúcsokban. 2500 cm^{-1} hullámszám értéknél megjelenik egy nagyobb, 2300 cm^{-1} értéknél pedig egy kisebb éles csúcs. Az előbbi szerves kén-vegyületekre az utóbbi aromás nitrogén vegyületek jelenlétére utal. Ezek a csúcsok a 2. frakciónál még megtalálhatók jóval mérsékeltebb formában, a 2300 cm^{-1} értéknél pedig csak egy kis váll marad, amely azonban végig megtalálható minden egyes frakcióban. Ezek a karakterisztikus értékek eddig egyik huminsav mintában sem fordultak elő. Jelenlétük azt bizonyítja, hogy a lápi talaj-huminsavak esetében új szerkezeti elemekkel kell számolnunk. Megjegyezzük, hogy lápok esetében a kén megjelenése a termékben nem meglepő.

Ugyancsak az 1. frakciónál található egy szélesebb intenzív sáv 810 cm^{-1} hullámszám értéknél, amely szubsztituált aromás rendszerre utaló. Ez a széles intenzív sáv a 2. frakciónál három kisebb éles csúcsra bomlik, amely az irodalom szerint a $800\text{—}850\text{ cm}^{-1}$ tartományban különböző formációkban megjelenő szubsztituált aromás rendszert jelenthet. Ezek a kis csúcsok a 3. frakcióban is jelen vannak, míg a 4. frakcióban ellaposodnak, az 5. frakcióban pedig már teljesen hiányoznak.

Megjelenik kizárólag a 2. frakcióban $910\text{—}920\text{ cm}^{-1}$ értéknél a $\beta\text{1—4}$ glükózidos kötésre jellemző igen éles sáv, amely azt jelentheti, hogy ez a frakció tartalmazza a talaj felső rétegében makroszkóposan is megfigyelhető növényi maradványokat. Ez a tény egyébként azt is bizonyítja, hogy a lúgos feltárás során a növényi rost olyan degradáción ment keresztül, amely kb. 30—40 ezres molekulásúlyú terméket eredményezett.

Ezek az adatok igen jól alátámasztják régebbi lúgos extrakciós vizsgálatainkat [6] is, amelyeknek során a jelen körülmények között is alkalmazott 0,5 n lúg xilitek extrakciója során hasonló polimerizációs fokú cellulóz-terméket eredményezett.

Látható továbbá az 1. frakciónál 1030 cm^{-1} hullámszám értéknél egy intenzív éles sáv, a 2. és 3. frakciónál pedig csökkenő intenzitással ugyanezen tartományban egy kettős csúcs 1030 és 1010 cm^{-1} értékeknél. Az előbbi szilikátok Si—O csoportjá-



nak, az utóbbi poliszacharidok nyújtott C—O vegyértékrezgéseinek felel meg. Ezek a komponensek megtalálhatók szinte valamennyi talaj-huminsav infravörös színképében. A 4. és 5. frakciónál ezek a sávok már teljesen hiányoznak, ami arra enged következtetni, hogy az anorganikus szilikát szennyezés a magasabb frakciókkal eltávozik a rendszerből. Hasonlóképpen a poliszacharidok is, amelyek csak a nagyobb, ill. a középfrakciók kísérői.

1200 cm^{-1} tartományban található a legnagyobb csúcs az első három frakcióban, egyre csökkenő intenzitással, amely az aromás karboxil OH csoportjának deformációs rezgéseit jelenti. Ugyancsak az aromás gyűrűn levő CH_3 és CH_2 csoportok jelenlétét bizonyítja az 1400 cm^{-1} hullámszám értéknél megjelenő éles sáv az 1. és 2. frakcióknál.

Amint a talaj-huminsavaknál várható volt, látható az első három frakció színképében — ugyancsak csökkenő intenzitással — 1520 cm^{-1} tartományban a heterociklusos C=N kötések vibrációs rezgése, amely fehérje komponensek jelenlétét feltételezi ebben a termékben. A kisebb frakcióknál ez a sáv teljesen hiányzik, ami azt bizonyítja, hogy a frakcionálás során ezek a komponensek is nagyobb molekulásúlyú frakciókkal távoznak el.

Az 1600—1620 cm^{-1} hullámszám tartományban látható az 1. frakciónál egy dupla csúcs, amely aromás C=C, ill. ionos kötésű karboxilát ionok jelenlétét tételezi fel. Meglepő, hogy ennél a frakciónál az aromás karbonsavakra jellemző csúcs 1720 cm^{-1} értéknél teljesen hiányzik. Hasonlóan a 2. frakciónál is, azzal a különbséggel, hogy itt csak 1620 cm^{-1} tartományban van egy jól definiált csúcs. A 3. frakciónál ezek a csúcsok teljesen ellaposodnak, míg a 4. frakciónál 1640 cm^{-1} tartományban jelenik meg a kelátokra jellemző éles kis csúcs. Ez a frakció a II. táblázat adatai szerint 18—6 ezres molekulásúly tartományba esik. Ha összehasonlítjuk ezt a frakciót a szén-huminsavak kelát képzésénél szerepet játszó frakcióval, akkor azt a következtetést vonhatjuk le, hogy itt a kelátképződésben kissé nagyobb molekulásúlyú komponensek játszanak szerepet. Az a tény minden esetre elgondolkodtató, hogy ennél a huminsav mintánál is — amely a szén-huminsav mintához viszonyítva jóval nagyobb átlagmolekulásúlyú — egy kisebb molekulásúlyú frakció vesz részt a biológiai aktivitás szempontjából valószínűleg szerepet játszó kelát képzésben.

Az 5. frakciónál egyetlen nagy csúcs az, amely értékelhető az 1720 cm^{-1} hullámszám értéknél. Ez az aromás karbonsavakra jellemző. Feltehetően ez a kis molekulásúlyú frakció — hasonlóan a szén-huminsavakhoz — már csak a huminsavaknak a feltárás során keletkezett bomlástermékeit, továbbá himatomelánsavakat és fulvosavakat tartalmaz. Ebből a színeképből minden esetre arra következtethetünk, hogy ebben a komponensben az aromás karbonsav a szerkezetmeghatározó.

A III. táblázat tartalmazza a keszthelyi alsólápi talajból extrahált és Sephadex gélen frakcionált huminsav molekulásúly eloszlásának adatait.

III. táblázat

Frakció száma	%	Molekulásúly tartomány (10^{-3})
1	3,8	> 40,0
2	20,5	40,0—25,0
3	17,4	25,0—10,0
4	13,6	10,0— 1,0
5	44,0	< 1,0

A táblázatból világosan kitűnik, hogy ez a huminsav összetételében lényegesen különbözik mind az általunk előzőleg vizsgált szén-huminsavtól, mind pedig az azonos lelőhelyről származó, de a talaj felső rétegéből kinyert huminsavtól is. Ennél a mintánál a legnagyobb frakció mennyisége csak 3,8%, szemben a felsőlápi talaj-huminsav ugyanezen molekulásúly tartományba eső frakciók 30%-os mennyiségével. A középfrakciók mennyisége közel azonos a két talajhuminsavban, míg a kis molekulásúlyú komponensek (4. és 5. frakció) mennyisége 57,6%. Ezen belül is az ezres molekulásúlynál kisebb frakciók mennyisége 44%.

Mindezekből az adatokból arra következtethetünk, hogy a lápi talajnak már 70 cm-rel alacsonyabban fekvő rétegeiben a huminanyagoknak olyan mértékű degradációja játszódik le, amelyben a legnagyobb molekulásúlyú frakciók mennyisége 1/8-ad részére csökken, ugyanakkor a kisebb frakciók mennyisége is jelentősen megváltozik, kétszeresére növekszik.

Megvizsgálva ezen huminsav minta frakcióinak infravörös színeképét (3. ábra) a frakcionálatlan huminsav itt is értékelhetetlen spektrogramot eredményez, az első és második mintához hasonlóan.

Azonnal szembetűnő az egyes frakciók színeképének áttekintésekor, hogy ezekben a színeképekben nagy intenzív csúcsokat alig találunk. Csupán az 5. frakciónak 1720 cm^{-1} tartományában van egy igen intenzív csúcs, amely 44%-nyi ezres molekulásúlynál kisebb molekulásúlyú aromás karakterű karbonsavak — feltehetően fulvósavak — jelenlétét igazolja.

Az 1. frakciónál 860 cm^{-1} hullámszám értéknél találunk éles kis csúcsot, amely szubsztituált aromás rendszer jelenlétét bizonyítja ebben a komponensben. Ez a sáv a 2. frakciónál már egészen minimális, megjelenik viszont 680 cm^{-1} értéknél egy éles kis sáv, amely ugyancsak szubsztituált aromás szerkezet deformációs rezgéseit jelenti. Ezek a sávok a további frakciókban már teljesen hiányoznak.

Az 1. frakciónak 920 cm^{-1} és 1030 cm^{-1} hullámszám tartományánál látható éles kis csúcsok poliszacharidok, növényi bomlástermékek jelenlétét bizonyítják, amelyek a 2. és 3. frakciókban egyre csökkenő intenzitással találhatók meg. Ugyancsak az 1. frakciónak 1200 cm^{-1} hullámszám értéknél látható a fenolos OH csoportoknak megfelelő sáv, amely a 2. és 3. frakcióknál egyre csökkenő és laposodó tendenciát mutat. Továbbá az 1420 cm^{-1} értéknél az aromás gyűrűn levő CH_3 és CH_2 csoportok deformációs rezgéseinek megfelelő karakterisztikus vonalak.

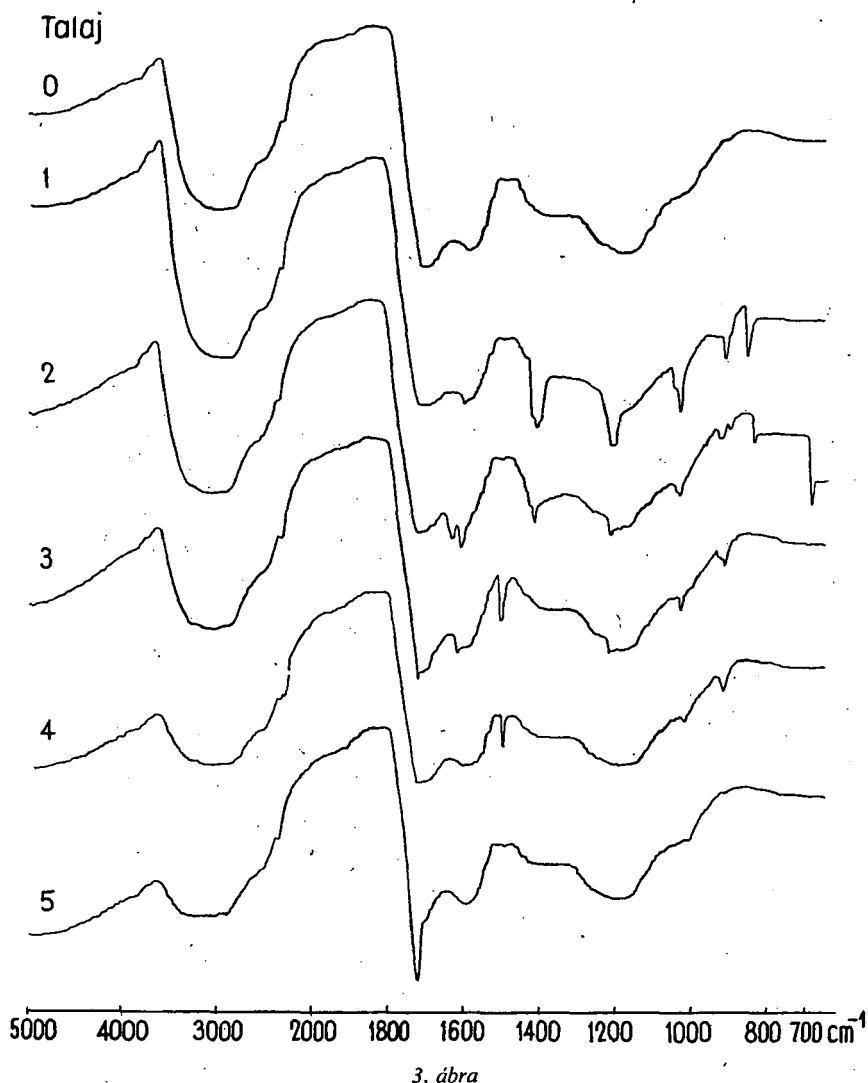
Kizárólag a 3. és 4. frakció színeképeiben látható az 1500 cm^{-1} hullámszámnál a heterociklusos $\text{C}=\text{N}$ kötések vibrációs rezgése.

Szembetűnő, hogy az 1. frakciónál az aromás karboxil és karboxilát sávok hiányoznak, vagy csak egészen minimálisak. Csak a 2. frakciónál láthatunk 1620 és 1640 cm^{-1} tartományoknál kettős kis csúcsot, amely karboxilát ionok, ill. kelátok jelenlétére utal. A kisebb frakciókban azután ez az ionos karakter egyre inkább gyengül és az 1720 -as sáv válik egyre intenzívebbé.

A IV. táblázat tartalmazza a szintetikusan előállított és Sephadex gélen frakcionált huminsav molekulásúly eloszlásának adatait.

IV. táblázat

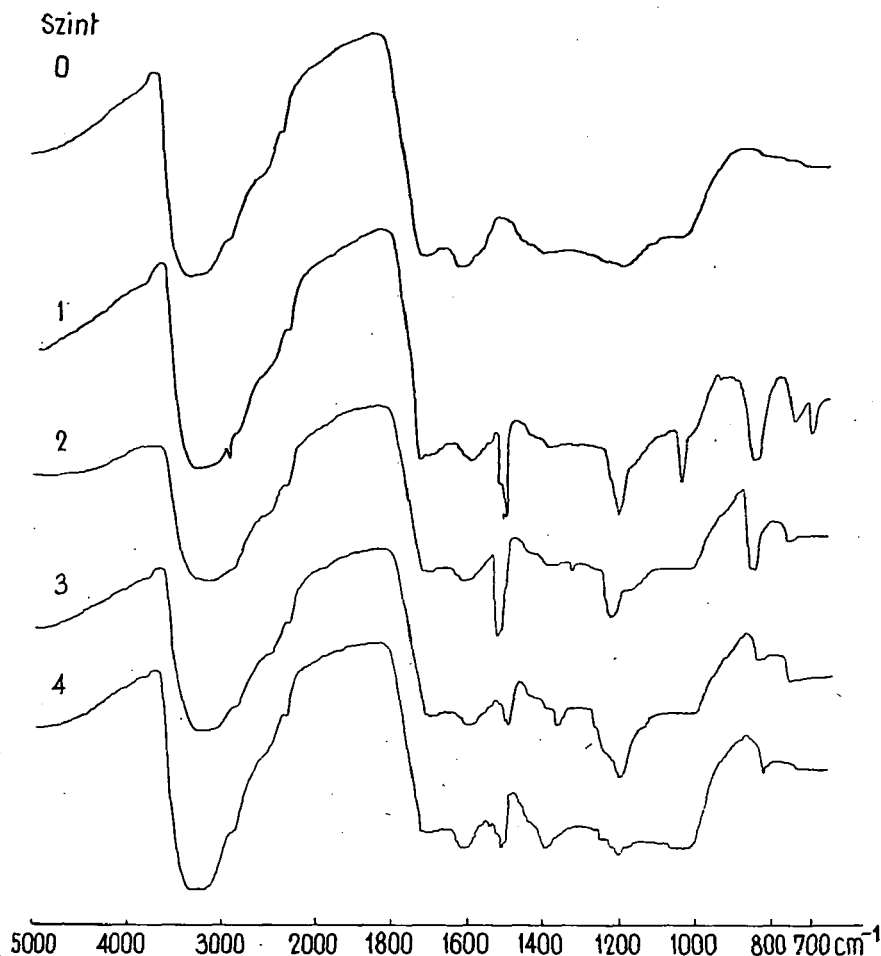
Frakció száma	%	Molekulásúly tartomány (10^{-3})
1	13,6	>23,0
2	12,6	23,0—6,0
3	44,8	6,0—1,0
4	28,0	<1,0



3. ábra

A IV. táblázat alapján látható, hogy ez a szintetikus előállított anyag az előzőekben vizsgált természetes huminsav mintákhoz viszonyítva jóval kisebb átlagmolekulású. A termék kb. 3/4 része 6 ezernél kisebb molekulású komponenseket tartalmaz. Ez az összetétel az első látásra is jól lemérhető különbség természetesen az infravörös szinképen (4. ábra) is tükröződik.

Az aromás karbonsavakra jellemző 1720 cm^{-1} , ill. a kelátokra és a karboxilát csoportokra jellemző 1620 és 1640 cm^{-1} tartományokban ezeknél a frakcióknál jól értékelhető karakterisztikus sávokat nem láthatunk. Igen intenzív éles sávok vannak viszont minden egyes frakciónál az 1500 és 1520 cm^{-1} tartomány környezetében, amely heterociklusos kötésben levő $\text{C}=\text{N}$ csoportok vibrációs rezgéseinek megfelelő értékek. Ugyancsak minden frakció tartalmaz kisebb-nagyobb, laposabb vagy éle-



4. ábra

sebb sávot 1200 cm^{-1} értéknél, amely az aromás karboxil OH csoportjának deformációs rezgéseiből származó sáv. Látható továbbá az 1. frakciónál 1040 cm^{-1} hullámszám értéknél egy éles sáv, amely feltehetően ennél a szintetikus termékénél alkoholos OH csoportot jelent. Ugyanennél a frakciónál 830 és 860 cm^{-1} tartományban egy szélesebb sáv, 740 és 690 cm^{-1} értékeknél pedig 1—1 kis sáv látható. Ezek a sávok mind különböző helyzetekben szubsztituált aromás szerkezet jelenlétét igazolják. A 830 és 860 cm^{-1} hullámszámú csúcsok még a 2. frakciónál is jól láthatók, míg a 3., 4. frakciók esetében már csak igen mérsékeltten. Mindezek azt bizonyítják, hogy ez a szintetikus huminsav mint a egyszerűbb szerkeztű, kimondottan aromás karakterű termék.

Eredményeink alapján az alábbi következtetéseket vonhatjuk le:

1. A vizsgált minták szerkezetében nemcsak az alkalmazott gélfractionálós módszerrel meghatározott molekulásúlyeloszlási adatok mutatnak jelentős különb-

ségeket, hanem az egyes minták frakcióinak infravörös színeképei is. A két módszer eredményei párhuzamosságot mutatnak.

2. Amíg a dorogi szén-huminsav vizsgálataink szerint az aromás szerkezet mellett jelentős mennyiségű álfás komponenst is tartalmaz addig a talaj és szintetikus huminsavakban infravörös színeképek alapján kizárólag aromás jellegű frakciók jelenléte tételezhető fel. Jelentős eltérés mutatkozott előző munkánk során [1] vizsgált más szénülésfokú szén-huminsav szerkezetét illetően is.

3. Lényeges különbség mutatkozik a két ugyanazon lelőhelyről de a talaj különböző rétegeiből származó, felső és alsólápi talaj-huminsavminta szerkezetét illetően is, mind molekulasúlyeloszlás, mind infravörös színeképek alapján.

4. Az általunk vizsgált mintákban a biológiai aktivitás szempontjából jelentős kelátok a kisebb frakciókban találhatók.

A továbbiakban célszerű lenne az egyes frakciók molekulasúlyának más módszerrel történő meghatározása is, valamint infravörös színeképek alapján a főbb komponensek kvantitatív meghatározása. Mindezek ismerete hozzájárul e rendkívül fontos, a gyakorlati élet szempontjából egyre nagyobb jelentőséggel bíró biológiailag aktív vegyületcsoport szerkezetének felderítéséhez.

IRODALOM

- [1] S. SIPOS AND É. SIPOS: Acta Phys. et Chem. (1979). (Nyomás alatt)
- [2] SIPOS, S., SÍPOSNÉ KEDVES É., DÉKÁNY I., DEÉR A., MEISEL T., LAKATOS B.: Agrokémia és Talajtan, Tom. 23. No. 3—4. 313—334. 1974.
- [3] SIPOS, S., ROCHUS, W.: Kongress Report, Vol. IV. 351—358. 1976. Posnan.
- [4] SIPOS S., SÍPOSNÉ KEDVES É.: Szegedi Tanárképző Főiskola Tudományos Közleményei 2. rész, 41—51. 1977.
- [5] SÍPOSNÉ KEDVES É., SIPOS S.: Szegedi Tanárképző Főiskola Tudományos Közleményei, 207—218. 1969.
- [6] SÍPOSNÉ KEDVES É., SIPOS S. és SZÉLL T.: Szegedi Tanárképző Főiskola Tudományos Közleményei, 159—163. 1966.

INFRAROT-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG UNGARISCHER KOHLENPROBEN V.

SÁNDOR SIPOS und ÉVA SIPOS

Die Verfasser haben die Struktur einer Huminsäure aus Kohlenproben von Dorog, zweier Huminsäuren unterschiedlichen Gefüges aus Bodenproben bei Keszthely und einer synthetischen Huminsäure mittels Gelfraktionierung und Infrarot-Spektroskopie studiert.

In der Struktur der untersuchten Proben zeigen nicht nur die mit der angewandten Gelfraktionierungsmethode ermittelten Molekulargewichtsverteilungsdaten, sondern auch die Spektren der Fraktionen der einzelnen Proben erhebliche Unterschiede.

Während die Huminsäure aus der Kohle von Dorog laut den Untersuchungen ausser der aromatischen Struktur auch beträchtliche Mengen aliphatischer Komponenten enthält, sind die Boden- und die synthetische Huminsäuren aufgrund ihrer Infrarot-Spektren ausschliesslich aromatischen Charakters.

Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich auch hinsichtlich der Struktur der beiden, vom gleichen Fundort stammenden Huminsäuren aus oberen und unteren Moorbodenproben, und zwar sowohl aufgrund der Molekulargewichtsverteilung als auch der Infrarotspektren.

In den untersuchten Proben finden sich die von der Sicht der biologischen Aktivität bedeutsamen Kelate in den kleineren Fraktionen.

СПЕКТРОКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИНФРАКРАСНЫМИ ЛИЧАМИ ВИДОВ УГЛЯ, ИМЕЮЩИХСЯ НА ТЕРРИТОРИИ ВЕНГРИИ (V)

ШАНДОР ШИПОШ—ШИПОШНЭ ЕВА КЕДВЕШ

Авторы в своей работе провели спектрокопическое исследование при помощи инфракрасных лучей и «гель-фракции» структуры гуминовой кислоты угля, имеющегося в окрестностях Дорога, а также различных по своей структуре, гуминовых кислот двух почв в окрестностях Кестхейя и структуры синтетической гуминовой кислоты.

В структуре исследованных нами проб имеются значительные расхождения не только в распределении молекулярного веса, но и в спектрах фракций отдельных проб.

Данные исследования показали, что в ароматической структуре гуминовой кислоты угля, имеющегося в окрестностях Дорога, содержится значительное количество алифатического компонента, в то время как инфракрасные спектры гуминовых кислот почвы и синтетической гуминовой кислоты имеют исключительно ароматический характер.

Распределение молекулярного веса и инфракрасные спектры двух видов гуминовой кислоты почвы (взятых из окрестностей Фелшелапа и Алшолопа) свидетельствуют о значительном расхождении в их структуре.

В исследованных нами пробах, келаты, столь важные с точки зрения биологической активности, имеются в небольших фракциях.